

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020023522 A
 (43)Date of publication of application: 29.03.2002

(21)Application number: 1020000055829
 (22)Date of filing: 22.09.2000

(71)Applicant: ILJINNANOTECH INC.
 POSTECH FOUNDATION
 (72)Inventor: HAN, JONG HUN
 HONG, EUN HWA
 LEE, GEON HONG
 YOO, CHANG MO
 YOO, JAE EUN

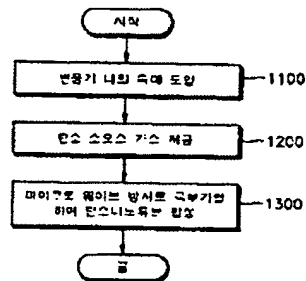
(51)Int. Cl. C01B 31/02

(54) SYNTHESIS METHOD OF CARBON NANO TUBE AND EQUIPMENT THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: A synthesis method of carbon nano tube is provided, which can synthesize carbon nano tube keeping the whole reactor at low temperature by locally and selectively heating the catalyst.

CONSTITUTION: The method comprises the following steps: (i) feed into reactor catalyst that is composed of transition metals of iron, nickel or cobalt or sulfide, carbonate, oxide and salts of transition metal or organic sulfide containing transition metal and is in the form of powder impregnated in carrier by impregnation, initial wetting or ion exchange or is impregnated on substrate by deposition, painting or spray; (ii) supply gas containing carbon source that is selected from a group consisting of acetylene, methane, propane and benzene to the catalyst bed; (iii) locally heat the catalyst in the reactor selectively; and (iv) make the carbon nano tube grow from the catalyst.



COPYRIGHT KIPO 2002

Legal Status

Date of final disposal of an application (20030224)

Patent registration number (1003828790000)

Date of registration (20030422)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

Date of extinction of right ()

특2002-0023522

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C01B 31/02

(11) 공개번호 특2002-0023522
(43) 공개일자 2002년03월29일

(21) 출원번호	10-2000-0055829
(22) 출원일자	2000년09월22일
(71) 출원인	일진나노텍 주식회사 최규술 서울 마포구 도화2동 50-1 일진빌딩학교법인 포항공과대학교 정명식 경북 포항시 남구 호자동 산31번지 홍은화 경상북도포항시남구호자동산31포항공과대학교대학원아파트2동504호 미건홍 경상북도포항시남구지곡동756번지교수아파트7동103호 유창모 경상북도포항시남구지곡동756번지교수아파트8동1702호 한중훈 서울특별시서초구양재2동신동빌리2차402호 유재은 서울특별시성북구정릉1동1015번지경남아파트106동1001호 미영팔
(72) 발명자	
(74) 대리인	

심사결과: 있음

(54) 탄소 나노튜브 합성 방법 및 이에 이용되는 탄소 나노튜브 합성장치.

요약

탄소 나노튜브(carbon nanotubes) 합성 방법 및 이에 이용되는 탄소 나노튜브 합성 장치를 개시한다. 본 발명의 일 관점은, 흑연을 반응기 내에 도입하고, 마이크로웨이브 방사(microwave irradiation)에 의한 가열 또는 전자기 유도 가열(inductive heating), RF 가열 또는 레이저(laser)를 이용한 가열법 등을 이용하여 반응기 내의 흑연을 선택적으로 극부적 가열하여, 흑매 상에 탄소 소오스(carbon source) 가스, 또는 탄소 소오스(gas)와 황화 수소 가스, 탄소 소오스(gas)와 수소가스 또는 불활성 가스 등을 함께 제공하여, 극부 가열된 흑매 상으로부터 탄소 나노튜브를 성장하는 탄소 나노튜브 합성 방법을 제공한다. 그리고, 이에 이용되는 탄소 나노튜브 합성 장치를 제공한다.

도면

도 1

도 2

도 3의 개략도 설명

도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 탄소 나노튜브 합성 방법을 설명하기 위해서 개략적으로 도시한 공정 흐름도이다.

도 2 및 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 흑매를 극부적 가열하는 방법을 설명하기 위해서 개략적으로 도시한 단면도들이다.

도 4 및 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 탄소 나노튜브 성장을 설명하기 위해서 개략적으로 도시한 단면도들이다.

도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 이용되는 마이크로웨이브(microwave) 발생기를 구비하는 탄소 나노튜브 합성 장치의 예를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 7 내지 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 탄소 나노튜브 합성 방법에 의해 합성된 탄소 나노튜브의 주사 전자 현미경 사진들이다.

도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 이용되는 전자기 유도 가열(inductive heating) 방식에 의한 탄소 나노튜브 합성 장치의 예를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 11은 본 발명의 바람직한 실시예에 이용되는 레이저 가열(laser heating) 방식에 의한 탄소 나노튜브 합성 장치의 예를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에 이용되는 RF 가열(Radio Frequency heating) 방식에 의한 탄소 나노튜브 합성 장치의 예를 개략적으로 도시한 도면이다.

<도면의 주요 부분에 대한 간략한 설명>

100: 반응기, 135: 촉매,

210: 마이크로웨이브 가이드, 250: 마이크로웨이브 발생기,

300: 반응 가스 공급부.

본 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적

본 발명에 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소 나노튜브(carbon nanotubes) 합성에 관한 것으로, 특히, 국부적 가열(local heating)에 의한 탄소 나노튜브 합성 및 이에 이용되는 탄소 나노튜브 합성 장치에 관한 것이다.

탄소 나노튜브는, 미시적으로 하나의 탄소 원자에 이웃하는 세 개의 탄소 원자가 결합되어 있으며, 이러한 탄소 원자간의 결합에 의해서 육각 링형이 이루어지고, 이러한 육각 링형이 벌집 형태로 반복된 평면이 말려 원통형 또는 튜브를 이룬 형태를 가진다고 알려져 있다.

상기한 탄소 나노튜브는 그 직경이 일반적으로 수 Å 내지 수십 nm이며, 그 길이는 직경에 수십 배 내지 수천 배 이상으로 긴 특성을 가진다고 알려져 있다. 이러한 탄소 나노튜브는 금속적 특성과 반도체적 특성을 모두 가지는 우수한 물리적, 전기적 특성을 지니고 있다고 알려져 있다. 따라서, 그 활용에 따라 도전성은 물론 반도체적 특성에 이르기까지 폭넓은 활용이 다양한 분야에서 응용되고 있다.

탄소 나노튜브의 합성은 아크 방전법(arc discharge), 레이저 기화법(laser evaporation), 열적 CVD법(Thermal Chemical Vapor Deposition), 촉매적 합성법 또는 플라즈마(plasma) 합성법 등에 의해 수행될 수 있다고 제시되고 있다. 이러한 방법들은 수백 내지 수천 도의 높은 온도 범위 조건으로 탄소 나노튜브를 합성하고 있거나, 이러한 높은 온도 조건을 완화하기 위해서 진공 하에서 상기한 합성 방법들이 수행되고 있다.

그리고, 이러한 미제까지 제시된 합성 방법들은 탄소 나노튜브를 합성하기 위한 반응 온도를 제공하기 위해서, 반응기 전체를 가열하는 방법을 사용하고 있다. 이러한 가열 방법은 반응 기체 및 촉매 등 반응기 내에 제공되고 모든 물질을 가열하게 된다. 따라서, 촉매를 담체(support)나 기판(substrate)에 담지하여 사용할 경우, 담체나 기판은 상기한 바와 같은 높은 반응 온도에서도 견딜 수 있는 내열성 물질을 사용해야 한다. 즉, 촉매의 담체나 기판의 선택에 제한이 발생한다.

본 발명에 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 촉매의 국부적 가열에 의해서 촉매의 담체나 기판이 높은 온도로 가열되는 것을 억제하며 탄소 나노튜브를 합성할 수 있는 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기한 탄소 나노튜브 합성에 이용되는 탄소 나노튜브 합성 장치를 제공하는 데 있다.

본 발명의 구성 및 작용

상기의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 관점은, 촉매를 반응기 내에 도입하고, 상기 촉매 상에 탄소 소오스 가스를 포함하는 반응 가스를 제공하며, 상기 반응기 내의 촉매를 선택적으로 가열하는 국부적 가열하여 상기 가열된 촉매 상으로부터 탄소 나노튜브를 성장하는 탄소 나노튜브 합성 방법을 제공한다.

상기 국부적 가열은 마이크로웨이브 방식에 의해서 이루어질 수 있다. 또는, 상기 국부적 가열은 전자기 유도 가열에 의해서 이루어질 수 있다. 또는, 상기 국부적 가열은 레이저 가열에 의해서 이루어질 수 있다. 또는, 상기 국부적 가열은 RF 가열에 의해서 이루어질 수 있다.

상기의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일 관점은, 촉매가 도입되는 반응기와, 상기 반응기에 탄소 소오스 가스를 포함하는 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급부, 및 상기 반응기에 도입된 상기 촉매를 선택적으로 가열하는 국부 가열부를 포함하는 탄소 나노튜브 합성 장치를 제공한다.

여기서, 상기 탄소 나노튜브 합성 장치는 상기 촉매를 상기 반응기에 가상으로 제공하는 촉매 가스상 공급부를 더 포함할 수 있다.

또한, 상기 국부 가열부는 상기 마이크로웨이브를 발생시키는 마이크로웨이브 발생기, 및 상기 반응기에 연결되어 상기 마이크로웨이브를 가이드하는 마이크로웨이브 가이드를 포함할 수 있다. 또는, 상기 국부 가열부는 상기 반응기 주위에 설치되는 고주파 코일, 및 상기 고주파 코일에 고주파 전류를 인가하는 전원부를 포함할 수 있다. 상기 국부 가열부는 상기 반응기 주위에 설치되는 RF 발생기를 포함할 수 있다. 상기 국부 가열부는 상기 반응기 주위에 설치되는 레이저 발생기, 및 상기 레이저 발생기에서 발생되는 레이저 빔을 집속하는 렌즈를 포함할 수 있다.

본 발명에 따르면, 국부적 가열을 통해서 보다 온화한 온도 조건으로, 즉, 보다 낮은 반응기 전체 온도 상태를 유지하며 탄소 나노튜브를 합성할 수 있다. 이에 따라, 기관 또는 담체 등으로 고분자 물질 또는 유리를 이용할 수 있다.

이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 의해 한정되어지는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이며, 도면 상에서 동일한 부호로 표시된 요소는 동일한 요소를 의미한다.

이하, 도면을 및 이를 인용하는 본 발명의 실시예를 통해서 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 탄소 나노튜브 합성 방법을 설명하기 위해서 도시한 공정 흐름도이다. 도 2 및 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 촉매를 국부적 가열하는 방법을 설명하기 위해서 개략적으로 도시한 단면도들이다. 도 4 및 도 5는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 탄소 나노튜브 성장을 설명하기 위해서 개략적으로 도시한 단면도들이다. 도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 이용되는 마이크로웨이브(microwave) 발생기를 구비하는 탄소 나노튜브 합성 장치의 예를 개략적으로 도시한 도면이다. 도 7 내지 도 9는 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 탄소 나노튜브 합성 방법에 의해 합성된 탄소 나노튜브의 주사 전자 현미경 사진들이다.

도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 의한 탄소 나노튜브 합성 방법은, 도 6에 도시된 바와 같은 탄소 나노튜브 합성 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 도 6에 도시된 바와 같은 탄소 나노튜브 합성 장치는 본 발명의 실시예에서 제시하는 국부적 가열(local heating)의 개념을 구현하기 위한 수단으로 제시된다.

먼저, 도 6과 함께 도 2 및 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 의한 탄소 나노튜브 합성 장치는 전이 금속 등으로 이루어지는 촉매(도 2의 135)를 담체(130)에 담지하여 제조한 촉매 분말(도 6의 135')을 담은 보트(boat:150) 또는 촉매(135)를 담지한 기관(131) 등이 도입되는 반응기(100)를 구비한다. 이러한 반응기(100)로는 석영 튜브(quartz tube) 등이 이용될 수 있다.

그리고, 이러한 반응기(100)에 촉매 분말(135'), 실질적으로는, 촉매(135)를 국부적으로 가열하기 위한 마이크로웨이브를 제공하기 위한 국부 가열부(200)가 설치된다. 국부 가열부(200)는 마이크로웨이브 발생을 위한 마이크로웨이브 발생기(250)와 합성된 마이크로웨이브를 반응기(100)로 가이드(guide)하는 마이크로웨이브 가이드(210)를 포함하여 이루어질 수 있다.

또한, 반응기(100)에는 탄소 나노튜브 합성에 요구되는 반응 가스를 공급하는 반응 가스 공급부(300)와 반응된 가스 배기를 위한 배출부(600)가 더 설치된다. 반응 가스 공급부(300)는 탄소 소오스 가스, 예컨대, 탄화 수소 gas와 황화수소(H₂S) gas 또는 삼기 gas에 의해 혼합 공급될 수 있는 수소 가스(H₂)나 불활성 가스를 공급하기 위해 가스 병배(bombe)와 미와 같은 가스 병배와 반응기(100) 간의 배관에 설치되어 가스의 유량을 조절하는 HFC(310) 및 온/오프 밸브(on/off valve:350) 등을 포함하여 이루어질 수 있다. 필요에 따라 이러한 병배 및 HFC(310), 온/오프 밸브(350) 등은 다수의 세트(set)로 설치될 수 있다.

한편, 이후 상세히 설명하지만 촉매(135)는 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이 담체(130) 또는 기관(131)에 전이 금속 또는 전이 금속 전구체를 담지한 형태로 제공될 수도 있으나, 필요에 따라 가스 상(phase)으로 제공될 수 있다. 예를 들어, 기상으로 제공되는 촉매로 철(Fe), 니켈(Ni) 또는 코발트(Co) 등의 전구체, 예컨대, 페로센(ferrocene:FeC₅H₅) 또는 철-펜타카보닐(iron pentacarbonyl:Fe(CO)₅)을 이용할 경우, 이러한 촉매는 대부분 고체상 또는 액상으로 존재하므로 반응기(100)로 공급되기 위해서는 기상으로 기화시키는 것이 요구된다.

이를 위해서, 반응기(100)에 촉매 가스 공급부(400)를 더 설치할 수 있다. 촉매 가스상 공급부(400)는 고체상 또는 액상의 촉매 또는 촉매 전구체를 기상으로 기화하는 포화기(saturator:410)와 포화기(410)를 담은 수조(water bath:430) 및 이러한 수조(430)에 담긴 물의 온도를 조절하고 이를 순환시키는 순환기(circulator:450) 등을 포함하여 이루어진다. 포화기(410)에서 발생되는 기상의 촉매는 배관을 통해서 반응기(100) 내로 제공되며, 반응기(100) 내에서 촉매로 작용하게 된다.

이때, 반응 가스 공급부(300)와 촉매 가스상 공급부(400)로부터 이어지는 배관들의 교차지점에는 포어 포트(four port:370)가 설치되어 가스의 흐름을 유도한다. 기상으로 촉매를 제공할 경우 촉매를 가스상으로 유지하기 위해 온도 조절부(500)가 설치될 수 있다. 온도 조절부(500)는 슬라이더(slide) 및 온도 판독기(temperature read out)로 이루어지며, 촉매의 온도 또는 반응기(100) 내의 온도를 열전대 등으로 측정하여 그 결과를 판독하고, 반응기(100) 내부까지 촉매가 기상으로 주입될 수 있도록 온도를 유지해 준다.

이와 같은 탄소 나노튜브 합성 장치를 이용하여 탄소 나노튜브를 합성하는 방법을 도 1에 도시된 공정 흐름도를 참조하여 설명하면, 먼저, 촉매(도 2 또는 도 3의 135)를 도 6에 도시된 바와 같은 반응기(100) 내로 도입한다(도 1의 1100). 이때, 이러한 촉매(135)는 전이 금속 또는 전이 금속 전구체를 도 2에 도시된 바와 같이 분말형 담체(130)에 담지하거나, 도 3에 도시된 바와 같이 기관(131) 등에 담지하여 제조할 수 있다. 분말형 담체(130)에 촉매(135)가 담지되어 제조된 촉매 분말(135')은 보트(150) 등에 올려져 반응기(100)에 도입될 수 있고, 기관(131)에 촉매(135)가 담지된 경우 기관(131)이 상기 반응기(100) 내로 도입될 수 있다.

이러한 촉매(135)로는 철, 니켈 또는 코발트 등과 같은 전이 금속과 이들 성분을 함유한 화합물, 예컨대, 코발트 황화물(cobalt sulfide), 철 황화물(iron sulfide), 니켈 황화물(nickel sulfide) 등과 같은 금속 황화물이나, 이러한 전이 금속을 포함하는 금속 탄화물(metal carbide), 금속 산화물, 금속 질산염(metal nitrate), 금속 황산염(metal sulfate) 등을 이용할 수 있다. 그리고 이 외에도 상술한 전이 금속을 함유한 코발트 나프테네이트(cobalt naphthenate)와 같은 유기 화합물 등을 상기한 촉매(135)로 이용할 수 있

다.

이와 같은 촉매(135)는 철, 니켈, 코발트 성분 중 하나를 함유한 전이 금속 전구체를 함침(impregnation)법, 초기 습윤(incipient wetness)법, 이온교환(ion-exchange)법 등의 다양한 방법으로 담체(도 2의 130)에 담지하여 건조하여 촉매 분말(135') 등의 형태로 그대로 사용하거나, 환원 및 소성, 또는 황화 및 탄화 과정을 거쳐 다양한 성상을 가지게 한 후 사용할 수 있다.

한편, 사용되는 담체(130)나 기판(131)은 마이크로웨이브에 가열되지 않는 실리온 산화물(SiO_2), 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 등의 물질로 형성될 수 있으며, 또는, 마이크로웨이브 등으로 가열이 가능한 탄소(C) 등의 다양한 분말형 담체(130)를 사용할 수 있다. 이와 같은 담체(130)에 담지된 촉매(135)는 도 2에 도시된 바와 같은 분말 형태로 형성되어 반응기(100)에 보트(도 6의 150)에 담겨져 도입될 수 있다. 또는, 촉매(135)는 기판(100)에 증착이나 분사(spray) 또는 페인팅(painting) 등에 의해서 담지되고, 담지 후 건조한 그대로의 상태 또는 산화 및 환원 또는 황화, 탄화 과정을 거쳐 상태로 도입될 수 있다.

상술한 바와 같은 촉매(135)가 담체(130)에 담지되는 방법을 설명할 들어 설명한다. 먼저, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와 같은 Fe-전구체를 종류수에 녹여 5wt%의 Fe를 카본의 담체(130)에 함침시킨 후, 대략 110°C에서 대략 24시간 정도 건조시키고, 수소 가스를 흘리는 분위기에서 대략 500°C의 온도로 3시간 환원시켜 도 2에 도시된 바와 같이 Fe(5wt%)/C의 촉매 분말(135')을 만들 수 있다. 그러나, 이와 같은 방법은 촉매를 분말 형태로 제조하기 위한 하나의 방법이며, 다른 방법으로도 촉매(135)를 담체(130) 또는 기판(131) 등에 담지시킬 수 있다.

담체(130) 또는 기판(131)에 담지된 촉매(135)를 보트(150) 등에 올려 반응기(100)에 인입한 후, 반응기(100) 내부를 석영 울(quartz wool; 190)과 같은 단열자로 채워 반응기(100) 내부로부터 외부로의 열 전달을 차단한다.

이와 같이 촉매(135)가 촉매 분말(135') 형태로 도입된 후, 또는 기판(131)에 담지되어 도입된 후, 반응기(100) 내에 반응 가스를 제공한다(도 1의 120). 이러한 반응 가스는 탄소 소오스 가스(carbon source gas)를 포함하는 것이 바람직하다.

한편, 촉매(135) 또는 촉매 분말(135')가 인입된 반응기(100)에 마이크로웨이브 방사(microwave irradiation)를 수행하여 촉매(135)를 국부 가열한다(도 1300). 상술한 바와 같이 촉매(135)로 이용되는 물질은 마이크로웨이브에 의해 유전가열이 가능한 물질이므로, 도 2 또는 도 3에 도시된 바와 같은 마이크로웨이브의 인가에 의해서 가열된다.

이러한 가열은 촉매(135)에 선택적으로 한정될 수 있고, 반응기(100) 내에 제공되는 반응 가스 또는 담체(130), 기판(131) 보트(150) 등은 가열되지 않을 수 있다. 따라서, 이러한 담체(130), 또는 보트(150), 기판(131) 등으로 유리 또는 플라스틱과 같은 고분자 물질을 사용할 수 있다.

국부적 가열에 의해서 가열된 촉매(135) 상에 제공되는 탄소 소오스 가스 등을 포함하는 반응 가스에 의해서, 도 3 및 도 4에 도시된 바와 같이 촉매(135) 상에 탄소 나노튜브(170)가 성장한다(도 1의 1300). 이때, 상기 탄소 소오스 가스로는 메탄 가스, 아세틸렌 가스, 프로판 가스 또는 벤젠 등과 같은 탄화 수소 가스를 이용할 수 있고, 이러한 탄화 수소 가스에 수소 가스를 혼합한 반응 가스를 이용할 수 있다. 더하여, 캐리어 가스(carrier gas) 등으로 불활성 가스를 더 포함할 수 있다.

한편, 상술한 바와 같은 Fe(5wt%)/C의 촉매 분말(135')을 이용하여 탄소 나노튜브를 합성한 경우의 결과는 주사 전자 현미경 사진인 도 7에 명확하게 제시된다.

상술한 바와 같은 Fe(5wt%)/C의 촉매 분말(135')의 경우 촉매(135)와 담체(130)가 모두 가열될 수 있다. 그러나, 실리온 산화물(SiO_2) 또는 유리와 같이 마이크로웨이브에 가열되지 않는 담체(130)나 기판(131)에 촉매(135)를 담지한 경우, 촉매(135)의 담체(130)는 가열되지 않고, 촉매(135)만 가열되는 경우를 예로 들 수 있다. 이런 경우 상기와 같이 탄화 수소 가스를 제공하지만, 탄화 수소 가스에 함께 황화 수소(H_2S) 가스를 반응 가스로 함께 흘려주면 탄소 나노튜브가 생성될 수 있다.

예를 들면, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 같은 Co-전구체를 종류수에 녹여 10wt% Co를 SiO_2 의 담체(130)에 함침시킨 후, 110°C에서 대략 24시간 정도 건조시키고, 수소 가스를 흘리면서 5°C/min의 속도로 승온하여 500°C의 온도로 3시간 환원시켜 Co(10wt%)/ SiO_2 촉매 분말(135')을 제조한다. 이렇게 제조된 촉매 분말(135')을 보트(150)에 담아 반응기(100)안에 넣고, 아세틸렌 가스(C_2H_2)와 황화 수소 가스(H_2S)를 10ml/분 : 3ml/분의 유량으로 흘리면서 반응기(100)를 퍼지(purge)시킨 후 마이크로웨이브를 30분간 방사한다. 담체(130)로 이용된 SiO_2 는 마이크로웨이브에 의해 가열되지 않지만, Co는 마이크로웨이브에 의해 가열되어 탄소 나노튜브가 생성되고, 도 8은 탄소 나노튜브가 생성된 SEM사진을 보여준다.

위와 같이 철, 코발트, 니켈의 전이 금속 자체를 촉매로 이용한 경우와 달리, 이들을 함유한 화합물을 촉매로 제조하여 마이크로웨이브에 의해 국부적 가열을 하여 탄소 나노튜브를 합성할 수 있다. 촉매(135)의 담체(130)는 상기와 같이 마이크로웨이브에 의해 가열되지 않는 SiO_2 를 사용할 수 있고, 상기 전이 금속의 황화화합물을 이용하여 탄소 나노튜브를 제조할 수 있다.

예를 들면, 상술한 바와 같이 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 종류수에 녹여 합침 방법으로 10wt% Co를 SiO_2 담체(130)에 담지하고, 대략 110°C의 온도에서 24시간 동안 건조시킨다. 건조시킨 촉매는 수소를 흘리면서 5°C/min의 속도로 승온하여 500°C에서 3시간 동안 환원시켜 Co(10wt%)/ SiO_2 촉매를 제조한다. 제조된 Co(10wt%)/ SiO_2 촉매는 다시 $H_2S(10\%)$ /기체를 40ml/분의 유량으로 흘리면서 10°C/min의 속도로 승온하여 400°C에서 2시간 동안 황화시켜 Co(10wt%)/S/ SiO_2 촉매를 제조한다. 제조된 촉매는 보트에 담아 반응기(100)안에 넣고 아세틸렌 가스(C_2H_2)만 10ml/min으로 흘리면서 5분간 반응시킨다. 도 9는 반응 후 탄소 나노튜브가 성장한

SEM사건이다.

한편, 상술한 바와 같은 본 발명의 실시예에 의한 탄소 나노튜브 합성 방법은, 흑매(135)를 분말 형태로 제공하는 경우를 예로 들어 설명한 것이나, 흑매를 분말 상태가 아닌 가스 상으로 반응기(100) 내에 제공할 수도 있다. 예를 들어, 페로신이나, 철, 제타카보닐 등과 같은 금속 원자를 함유한 화합물 등과 같은 흑매 전구체를 도 6에 도시된 바와 같은 포화기(410) 등을 통해서 기화시켜 반응기(100) 내로 제공할 수 있다.

이러한 경우, 반응기(100) 내로 제공된 흑매 전구체 또는 흑매들은 인가되는 국부적 가열, 예컨대, 마이크로웨이브에 의해서 가열된다. 이러한 흑매 등은 반응기(100) 내에 부유할 수 있으며, 제공되는 탄소 가스 등에 의해서 부유되는 흑매 상에 탄소 나노튜브가 성장할 수 있다. 이와 같이 흑매를 기상으로 제공할 수 있으므로, 기상 상태에서 탄소 나노튜브를 합성할 수 있다. 따라서, 탄소 나노튜브의 대량 생산이 가능하다.

도 10은 본 발명의 바람직한 실시예에 이용되는 전자기 유도 가열(inductive heating) 방식에 의한 탄소 나노튜브 합성 장치의 예를 개략적으로 도시한 도면이다.

구체적으로 도 6에 도시된 바와 같은 탄소 나노튜브 합성 장치는 본 발명의 실시예에서 제시하는 국부적 가열의 수단으로 마이크로웨이브 방식을 위한 것이나, 국부적 가열은 전자기 유도 가열 방식으로도 수행될 수 있다. 예를 들어, 도 10에 제시된 바와 같이 반응기(100) 주위에 고주파 코일(coil: 215)을 설치하고 고주파 전압(255)을 연결하는 것으로 구성되는 국부 가열부(200)를 구비하는 탄소 나노튜브 합성 장치를 제시할 수 있다. 고주파 코일(215)에 인가되는 고주파 전류에 의해서 고주파 코일(215) 주위에는 전자기장이 발생하고 이러한 전자기장의 변화에 의해서, 반응기(100) 내에 도입되는 흑매(135)는 선택적으로 가열될 수 있다.

도 11은 본 발명의 바람직한 실시예에 이용되는 레이저 가열(laser heating) 방식에 의한 탄소 나노튜브 합성 장치의 예를 개략적으로 도시한 도면이다.

구체적으로, 국부적 가열은 도 11에 제시된 바와 같이 레이저 가열 방식으로도 수행될 수 있다. 예를 들어, 도 11에 제시된 바와 같이, 반응기(100) 주위에 레이저 발생기(710)를 설치하고, 레이저 발생기(710)에서 발생한 레이저 빔(laser beam: 750)을 렌즈 홀더(lens holder: 727)에 지지되는 렌즈(725)로 집속하여 본 발명의 실시예에서의 국부 가열을 수행할 수 있다. 이러한 국부 가열은 레이저 빔(750)의 집속을 조절함으로써 반응기(100) 내에 도입된 흑매(135) 또는 흑매 분말(135')을 선택적으로 가열할 수 있다.

도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에 이용되는 RF 가열(Radio-Frequency heating) 방식에 의한 탄소 나노튜브 합성 장치의 예를 개략적으로 도시한 도면이다.

구체적으로, 국부적 가열은 도 12에 제시된 바와 같이 RF 가열 방식으로도 수행될 수 있다. 예를 들어, 도 12에 제시된 바와 같이 반응기(100) 주위에 RF 발생기(800)를 설치하고, RF 발생기(800)에서 발생된 RF에 의해서 본 발명의 실시예에서의 국부 가열을 수행할 수 있다. 이러한 RF에 의해서 가스상의 흑매(135) 또는 흑매 분말(135')을 선택적으로 가열할 수 있다.

이상, 본 발명을 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다.

본 발명의 효과

상술한 본 발명에 따르면, 반응기 전체를 가열하여 높은 온도 범위에서 합성하던 기존의 방법을 개선하여 반응기 전체 온도를 보다 낮은 온도로 유지하여 탄소 나노튜브를 합성할 수 있다. 이때, 반응기 전체 온도를 낮게 유지하더라도, 탄소 나노튜브를 합성하는 데 요구되는 온도는 흑매를 선택적으로 가열하는 국부적 가열 방식에 의해서 제공할 수 있다. 따라서, 높은 온도 조건에서 사용이 제한되던 유리 또는 플라스틱과 같은 고분자 물질로 이루어지는 기판 또는 담체를 이용할 수 있다.

(5) 청구의 범위

청구항 1

흑매를 반응기 내에 도입하는 단계;

상기 흑매 상에 탄소 소오스 가스를 포함하는 반응 가스를 제공하는 단계;

상기 반응기 내의 흑매를 선택적으로 가열하는 국부적 가열 단계; 및

상기 가열된 흑매 상으로부터 탄소 나노튜브를 성장하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 흑매는

철, 니켈 또는 코발트의 전이 금속으로 이루어지거나,

상기 전이 금속의 금속 팔화물, 금속 탄화물, 금속 산화물, 금속염, 또는 상기 전이 금속을 함유한 유기 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 흑매는

합성 방법, 초기승온 방법 또는 미온교환 방법으로 담체에 담지되어 분말 상태로 상기 반응기 내에 제공되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매는

중력, 피어링 또는 분사 방법에 의해서 기판 상에 담지되어 상기 반응기 내에 제공되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매는

금속 전구체로 기판 또는 담체에 담지된 후 환원, 소성, 황화 또는 탄화 반응에 의해서 금속상으로 변화된 후 상기 반응기 내에 제공되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매는

전이 금속을 황화 수소로 황화시킨 금속 황화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매는

기성의 촉매 전구체로 상기 반응기 내에 제공되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 촉매 전구체는

페로신 또는 철-펜타카보닐인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 탄소 소오스 가스는

디세틸렌, 메탄, 프로판 및 벤젠 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 탄화 수소 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 반응 가스는

상기 수소 가스 또는 불활성 가스를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 반응 가스는

황화수소(H_2S) 가스를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 국부적 가열은

마이크로웨이브 방식에 의해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 국부적 가열은

전자기 유도 가열에 의해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 국부적 가열은

레이저 가열에 의해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 국부적 가열은

RF 가열에 의해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 방법.

청구항 16

촉매가 도입되는 반응기;

상기 반응기에 탄소 소오스 가스를 공급하는 반응 가스 공급부; 및

상기 반응기에 도입된 상기 촉매를 선택적으로 가열하는 국부 가열부를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄

소 나노튜브 합성 장치.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 반응기의 내부 또는 외부에서

상기 반응기로부터 외부로의 열전달을 차단하는 단열재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 장치.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 촉매를 상기 반응기에 기상으로 제공하는 촉매 가스상 공급부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 장치.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 촉매의 전구체 공급부는

상기 촉매의 전구체를 이루는 화합물을 기화시키는 포화기;

상기 포화기를 담는 수조; 및

상기 수조에 연결된 순환기를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 장치.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 국부 가열부는

상기 마이크로웨이브를 발생시키는 마이크로웨이브 발생기; 및

상기 반응기에 연결되어 상기 마이크로웨이브를 가이드하는 마이크로웨이브 가이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 장치.

청구항 21

제15항에 있어서, 상기 국부 가열부는

상기 반응기 주위에 설치되는 고주파 코일; 및

상기 고주파 코일에 고주파 전류를 인가하는 전원부를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 장치.

청구항 22

제15항에 있어서, 상기 국부 가열부는

상기 반응기 주위에 설치되는 RF 발생기를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 장치.

청구항 23

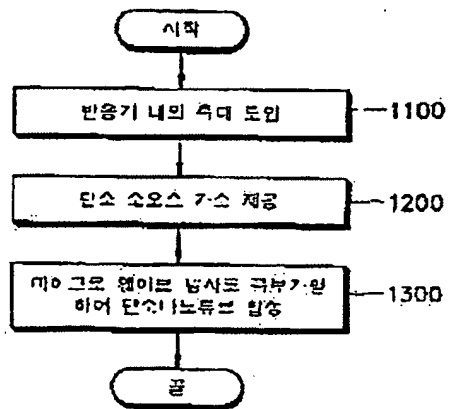
제15항에 있어서, 상기 국부 가열부는

상기 반응기 주위에 설치되는 레이저 발생기; 및

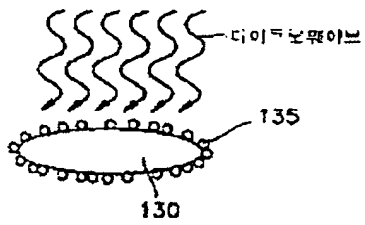
상기 레이저 발생기에서 발생되는 레이저 빔을 집속하는 렌즈를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 합성 장치.

도면

도면1



도면2



도면3

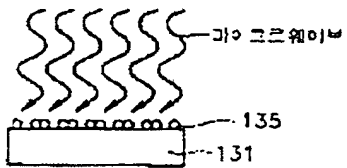


FIG. 4

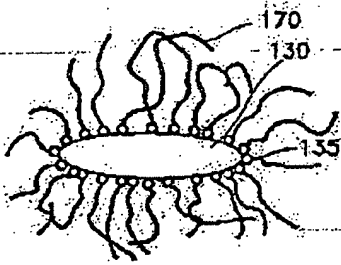


FIG. 5

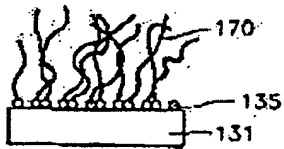
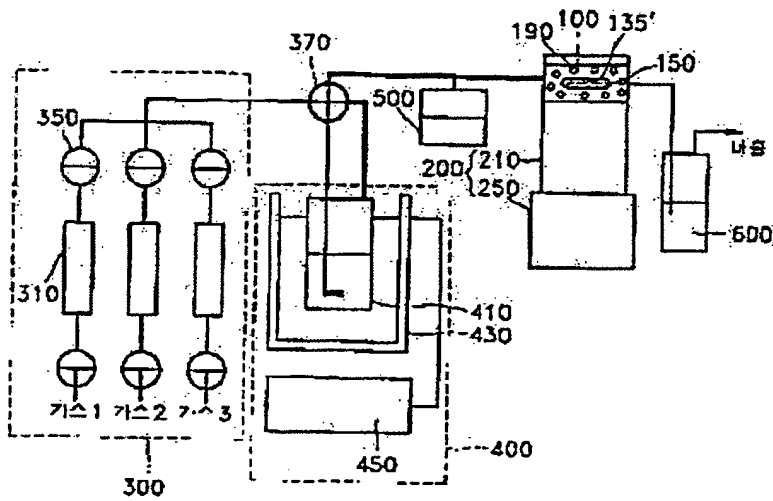
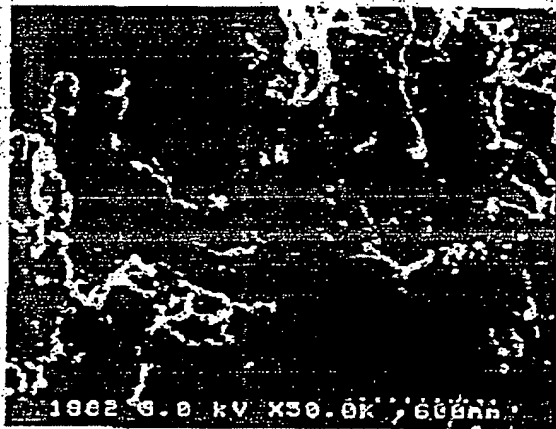


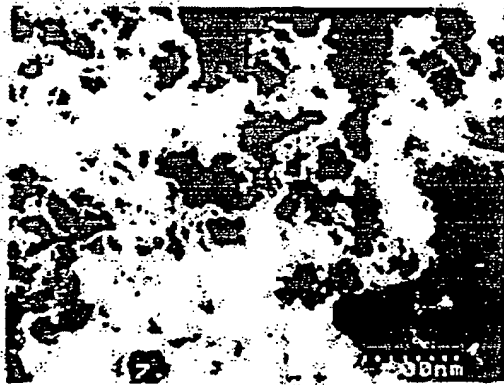
FIG. 6



507



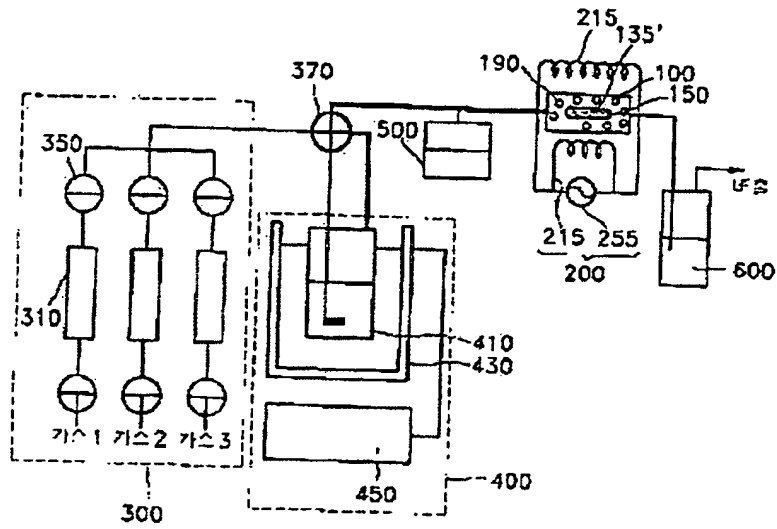
508



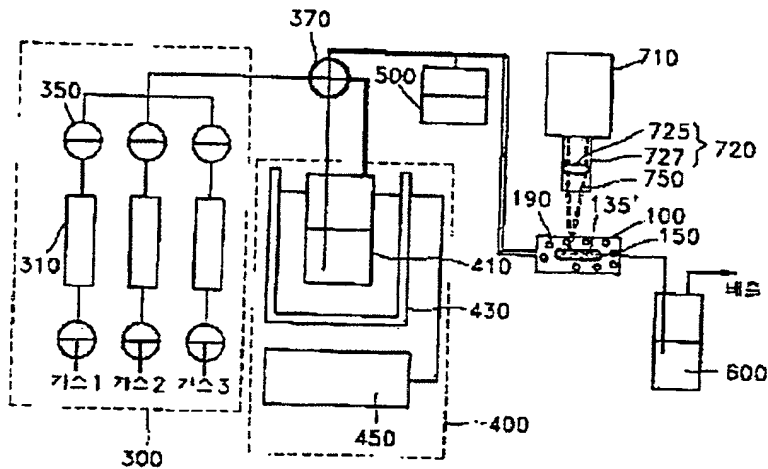
509



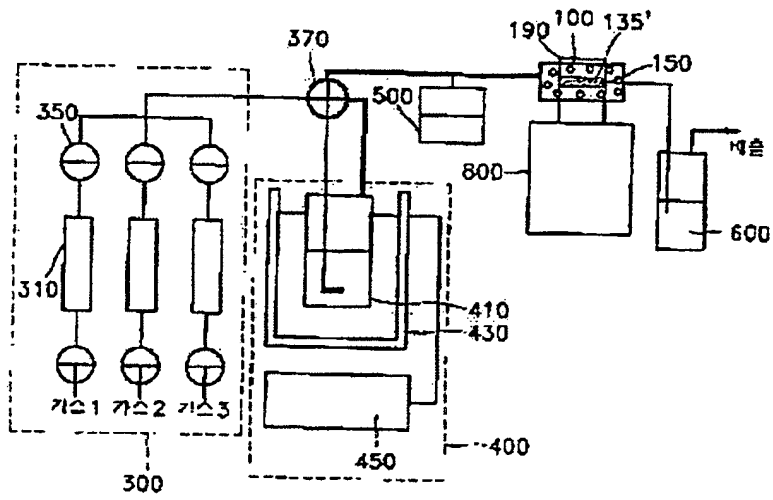
도면 10



도면 11



도 12



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**